金属の陰極防蝕の研究 (第2報)**

18-8 不銹鋼の陰極腐蝕について

伊 藤 伍 郎*

Gorô Itô : On the Cathodic Protection of Metals (2nd Report). On the Cathodic Corrosion of 18-8 Stainless Steel.

Effect of cathodic current on the corrosion of 18-8 stainless steel in various acid and salt solutions was studied. It was found that 18-8 stainless steel suffers cathodic corrosion at certain current densities in dilute HCl, HNO₃, H₂SO₄ and NaCl solutions, but this corrosion can be protected by higher cathodic current as shown in Fig. 3, 5, 6 and 7. This cathodic corrosion is due to the breakdown of protective oxide film on 18-8 stainless steel by hydrogen evolved on the cathod surface by electrolysis of the solutions, but such active stainless steel can be protected by a higher cathodic current. This mechanism is schematically illustrated in Fig. 8a and 8b.

(Received January 28, 1954)

I. 緒 言

陰極電流による防蝕法の機構は第1報で述べたように、金属の表面が物理的又は化学的に不均一であるために生じた部分的な電位差を陰極分極によつて等電位とし、腐蝕電流をとめることにある。従つて金属の表面全部を最低電位の部分(陽極部)の電位まで陰極分極させるに必要な電流が、防蝕可能電流の下限になる。今までにも多くの報告があるように銅や鋼ではそれ以上の電流をあたえても、たゞ電力を損するだけで防蝕効果には變りがないのであるが、金属によつてはある値以上の電流をあたえると、陰極でありながらえつて腐蝕をおこすことがある。たとえば食鹽水中でアルミニウムが⁽¹⁾⁽²⁾また硫酸中で18-8不銹鋼⁽³⁾が、このような陰極腐蝕をおこすといわれている。アルミニウムの陰極腐蝕は、食鹽水の電気分解によつて陰極に生成した苛性ソーダの純化学的腐蝕が原因であつて水素による被膜の破壊⁽⁴⁾のためではない⁽⁵⁾。18-8不銹鋼の時はどうであろうか。また不銹鋼に対しては陰極防蝕は有害無益であるといわれることがあるが果して如何であろうか。これらの點についてしらべてみたのがこの報告である。

II. 研 究 方 法

試片は18-8クロム・ニッケル不銹鋼板(厚0.5mm 長さ15×100mm)を0番のエメリー紙で研磨し、エーテル・アルコールおよび水で洗滌して脱脂したものを用いた。試片を5Lの腐蝕液を入れたガラス水槽中につけ、こ

れを陰極とし、白金を陽極として Fig. 1 のように結線してこれに蓄電池からの直流100Vを加えた。よつて各試

Fig. 1 Apparatus for cathodic protection of stainless.

片にはそれぞれの直列抵抗($r+R$)に相当した種々の大きさの電流があたえられる。このようにして腐蝕試験をした後の減量($\text{mg}/\text{cm}^2/\text{hr}$)と、あたえた電流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)との關係を求めた。なお試片の液に對する電位は1規定甘汞電極を基準として、眞空管電位差計⁽⁶⁾をつかつて測定した。

III. 研 究 結 果

1. 硫酸中でアルミニウムとの接觸腐蝕

文献⁽³⁾に定性的に書いてあるように、18-8不銹鋼が硫酸中でアルミニウムと接觸すると、陰極でありながら腐蝕するかどうかをまずためしてみた。装置および測定方法は第1報の Fig. 1 に述べたようにして0.2規定の硫酸中で兩者の間に生じた腐蝕電流および腐蝕のための減量をはかつてみると Fig. 2 のようになった。これでわかるようにアルミニウムと接觸した18-8不銹鋼は $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の陰極電流があたえられるにかゝらず腐蝕をおこしている。同じく不銹鋼とよばれるもので、ニッケルを含まない

* 科學研究所

** 1951年11月本會神戸大會に發表。

(1) 著者, 科學研究所報告, 24 (1948), 1375; 27 (1951), 67.

(2) 著者, 科學研究所報告, 27 (1951), 293.

(3) B. P. Cladwell, V. J. Albano, Tr. Electrochem. Soc., 76 (1939), 271.

(4) I. R. Ergang, G. Masing, Nachr. Akad. Wiss. Göttinger Math.-Physik Klasse. Math. Physik.-chem. Abt. 12 (1945).

(5) T. P. May, H. A. Humble, Corrosion, 8 (1952), 50.

(6) 著者, 輕金屬, No. 4 (1952), 91.

13 クロム不銹鋼ではどうかをためしてみた結果が同じく Fig. 2 に点線で示してあるが、これも 18-8 不銹鋼と同様に陰極腐蝕をおこしている。

Fig. 2 Current and weight loss of stainless steel (18-8 and 13 Cr) coupled with aluminium in 0.2N H₂SO₄ solution.

2. 硫酸中で外部電源により陰極にした場合

前項の實驗によつて 18-8 不銹鋼が硫酸中で陰極腐蝕をおこすことがわかったが、あたえた陰極電流の大きさと腐蝕の

Fig. 3 Cathodic protection of 18-8 stainless steel in dilute H₂SO₄ solutions.

程度との關係を求めるために外部電源方式により Fig. 1 のようにして 0.2, 0.3 および 1.0 規定の 3 種の濃度の硫酸中で腐蝕試驗をした。試片にあたえた電流密度と、腐蝕減量との關係は Fig. 3 のようになった。この位の稀薄な硫酸中では 18-8 不銹鋼はほとんど腐蝕せず、減量も測定にかゝらないのであるが、これに陰極電流を與えるとそれがある大きさに達するとともに急に腐蝕がはじまり電流密度が増すとともに腐蝕も増大する。しかしさらに電流密度をますと今度は腐蝕が減りはじめ、硫酸の濃度が 0.2 規定の時は 4 mA/cm², 0.5 規定で 8 mA/cm², 1 規定では

10 mA/cm² で再び腐蝕はしなくなる。すなわち電流密度と腐蝕減量との關係曲線に極大があらわれたのがこの實驗結果の特徴である。

このような結果が得られた理由は次のように考えられる。18-8 不銹鋼の表面は耐酸性の強い酸化被膜に被われているが、これに陰極電流を與えてその大きさがある値を越すとその表面に水素が顯著に發生し、酸化被膜を還元して破壊するため 18-8 不銹鋼は活性となつて腐蝕が急激にはじまるのであろう。18-8 不銹鋼が陰極電流によつて本當に活性になつたかどうかはその電極電位をはかつてみればよい。0.2 規定の硫酸中で陰極電流を 1 時間あたえた後電流を切り、1 規定甘汞電極に対する電位を測定してはじめにあたえた電流密度と電位との關係を求めた。この場合開放した水槽中で測定すると、液中にとけ込んだ酸素のために試片が酸化されて、電流を切つてからの電位が時間とともに貴の方へ變化して困る。そこで液は酸素を含まないものを用いつつ槽は密閉し、また絶えず水素を吹き込んで酸素による電位の變化がないように注意した。このようにして求めた結果を Fig. 4 に示す。これでわかるように 18-8

Fig. 4 Activation of 18-8 stainless steel by cathodic current in 0.2N H₂SO₄ solution.

不銹鋼の電極電位ははじめは +0.22 V であつて、これに陰極電流をあたえてもそれが小さい間は電位は變化しないが電流密度から 5 µA/cm² をこすと急に電位は低くなり、陰極腐蝕が極大になる電流密度すなわち 10~20 µA/cm² で電位は -0.45 V まで下がる。しかし電流密度がさらに増しても、電位はそれ以上は下らず一定である。このように陰極電流をあたえて電位が卑になつたものを上と同じような還元性雰囲気中で電流はあたえず單獨に硫酸中につけておくとはじめにあたえた電流密度と腐蝕減量との關係は Fig. 4 の点線のようになり、電位からみて活性になつたものは腐蝕性からいつても活性になつてゐることがわかる。これらの結果からみて 18-8 不銹鋼に 10~20 µA/cm² 以上の電流密度をあたえると發生した水素のために酸化被膜

が破壊されて裸になるため、陰極腐蝕をおこすものと考えてよからう。

3. 硝酸および鹽酸の場合

18-8 不銹鋼の陰極腐蝕は硫酸中ばかりでなく、硝酸や

Fig. 5 Weight loss of 18-8 stainless steel while cathodic in dilute HNO_3 solutions.

Fig. 6 Weight loss of 18-8 stainless steel in 0.2N HCl while cathodic by external e. m. f.

鹽酸の中でも似たような形であられる。硝酸の場合を Fig. 5、鹽酸の場合を Fig. 6 に示す。硝酸の場合は硫酸の時と全く同様な傾向であるが鹽酸の時は少し異なる。鹽酸では硫酸や硝酸とちがつて電流を通さない時でも少し腐蝕するので、これに $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 位までの電流をあたえると腐蝕は減少するが、それ以上の電流でまた腐蝕がはじまつて $100 \sim 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で極大になるが、さらに電流がまして $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上になると再び腐蝕しなくなる。

4. 食鹽水の場合

鹽類水溶液中でも酸の時と同じように水素発生による被膜の破壊がおこるかもしれない。3% 食鹽水中で 18-8 不銹鋼に陰極電流をあたえた時の腐蝕状況は Fig. 7 に示すように、電流密度が $10 \sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のあたりで、陰極腐蝕をおこしている。文献⁽⁶⁾によるとこのような陰極腐蝕を

認めていないが、これについては再検討の要がある。陰極電流をあたえた後の電極電位を、硫酸の場合と同じようにして測定してみると、同じく Fig. 7 の點線で示したように陰極腐蝕をおこしはじめる電流密度のところで電位が

Fig. 7 Cathodic weight loss and potential of 18-8 stainless steel after corrosion in 3% NaCl solution.

Fig. 8 Schematic representation of the mechanism of cathodic protection and corrosion of 18-8 stainless steel. (a) in H_2SO_4 (b) in HCl.

急變して、 $+0.05\text{V}$ から -0.57V まで活性になっている。よつてこの場合も陰極腐蝕は被膜の破壊によるものと考えられる。

IV. 結果に對する考察

以上の研究結果からみて、ある電流密度で生じる 18-8 不銹鋼の陰極腐蝕はその表面被膜が、電解生成物である水素によつて還元し破壊されて、

活性となつたためであることは明らかである。そしてさらに電流密度がますます、活性になつた裸の 18-8 不銹鋼に對して、普通の意味の陰極防蝕が効いて來て、腐蝕が減り、

遂にはある電流密度以上では腐蝕しなくなる。活性な 18-8 不銹鋼を防蝕するには、純鉄の硫酸中および硝酸中における腐蝕をとめるのに必要なとほとんど同じ大きさの陰極電流密度を要することが Fig. 3 および Fig. 5 に示してあるがこれも一つの證據であろう。この関係を模型的に示すと Fig. 8 (a) のようになる。すなわち陰極防蝕の効果を示す A 曲線と、ある電流密度以上で急に活性となり腐蝕をおこす B 曲線との合成の結果 C 曲線のような實驗結果が得られたものであろう。また鹽酸の場合のように、はじめから腐蝕をおこしているものでは、Fig. 8(b) のように A 曲線の形が幾分變つているので合成結果の C 曲線にも谷が二つあらわれるのである。

V. 結 括

硫酸、硝酸、鹽酸および食鹽水中で 18-8 不銹鋼に陰極電流をあたえると、ある電流密度以上で急に陰極腐蝕をおこすようになる。しかしさらに電流を増すと腐蝕は減りはじめ、遂には腐蝕しなくなる。この腐蝕は發生した水素により、表面の酸化被膜が還元されて活性となつたためであり、電流がますます腐蝕しなくなるのはこのように裸となつた不銹鋼に對して普通の意味の陰極防蝕が行われたためである。また 18-8 不銹鋼に對して、陰極防蝕は必ずしも有害無益とはいえず、鹽酸中の場合のようにある範囲内の電流密度をあたえれば防蝕効果を示す場合もある。

終りに御指導を賜つた科學研究所黒田博士に深謝する。また本研究の研究費の一部には 1951 年度文部省科學試驗研究費を使用した。關係の學振 97 委員會の委員諸氏、特に副委員長山本博士に感謝する。